Über neue Umsetzungen der 3,3-Dimethyl-1-acyl-2-chlorindoline

Inaugural-Dissertation
zur Erlangung der Doktorwürde
genehmigt von der Philosophischen Fakultät
der Friedrich-Wilhelms-Universität zu Berlin

von

Arnulf Schlötzer
aus Aue (Sachsen)

Tag der mündlichen Prüfung: 13. Dezember 1934
Tag der Promotion: 8. Februar 1935

Jena 1935

Universitäts-Buchdruckerei, G. Neuenhahn, G.m.b.H., Jena

130

Referenten: Prof. Dr. H. Leuchs
Prof. Dr. W. Schlenk

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Meinen lieben Eltern!

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41544312_0014

Abkürzungen:

A.	*Liebigs* Annalen der Chemie
Am.	American Chemical Journal
B.	Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft
Bull. Par.	Bulletin de la Société Chimique de France
C.	Chemisches Zentralblatt
Ch. Zt.	Chemiker-Zeitung, Köthen
C. r.	Comptes rendus de l'Academie des Sciences
Gazz.	Gazetta Chimica Italiana
Journ. pr. Ch.	Journal für praktische Chemie
Journ. Am. Soc.	Journal of the American Chemical Society
M.	Monatshefte für Chemie
R. A. L.	Atti della Reale Accademia dei Lincei (Rendiconti)
Soc.	Journal of the Chemical Society of London
Ztsch .ang. Ch.	Zeitschrift für angewandte Chemie

Erstmalig haben *E. Fischer* und *A. Steche*[1]) im Verlauf ihrer Arbeiten über die Einwirkung von Halogenalkylen auf Indole Indolenine dargestellt. *E. Fischer* hielt sie zunächst auf Grund ihres von den Indolen so stark abweichenden Verhaltens für alkylierte Hydrochinoline. Eine bei dieser Reaktion stattfindende Erweiterung des Indolringsystems zum Chinolinring war durchaus nichts Außergewöhnliches; sie war nach den Arbeiten von *G. Ciamician* und *M. Dennstedt*[2]), die durch Einwirkung von Chloroform β-Chlor-Pyridin erhalten hatten, sowie von *M. Dennstedt* und *J. Zimmermann*[3]), die diese Reaktion statt mit Chloroform auch mit Methylenjodid durchführen konnten, sogar zu erwarten.

Jahre hindurch segelten so die Indolenine unter falscher Flagge, und erst um die Jahrhundertwende gelang es *G. Ciamician*[4]), *K. Brunner*[5]), *G. Plancher*[6]) und *A. Piccinini*[7]), die richtige Konstitution der Indolenine in umfassenden Arbeiten festzustellen. Damit schien das Interesse der beteiligten Forscher erschöpft zu sein; die Hochflut der Indoleninarbeiten ebbte immer mehr ab und nach 1910 schliefen die Arbeiten über dieses Gebiet völlig ein.

Das Wiederaufleben der Indoleninforschung begann mit einer Entdeckung von *H. Leuchs*.

H. Leuchs, J. Wutke und *E. Gieseler*[8]) hatten 1913 aus β-Benzyl-α-hydrindon mit einem Überschuß von Phenylhydrazin bei 130° einen Körper $C_{28}H_{25}N_3$ erhalten, der nicht identisch war mit dem Phenylhydrazon des Benzyl-hydrindons. Die nähere Untersuchung[9]) dieses Körpers ergab, daß sich aus ihm mit HCl unter Abspaltung von Phenylhydrazin das Salz einer Base $C_{22}H_{17}N$ erhalten ließ. Die Summenformel dieser Base unterschied sich von

---

1) A. 242, 348 (1887); B. 20, 818, 2199 (1887).
2) B. 14, 1153 (1881).
3) B. 18, 3316 (1885).
4) B. 29, 2460 (1896); Gazz. 27, I, 69, 77, 329, 389 (C. 1897, I 1125, II, 120); vgl. Ciamicians Vortrag, B. 37, 4200 (1904).
5) B. 31, 612, 1943 (1898).
6) B. 31, 1488 (1898); Ch. Zt. 22, 37 (C. 1898, I, 463); Gazz. 28, I, 402, II, 30, 333 (C. 1898, I, 280, 382, 283, 348, 349, II, 297, 581, 713).
7) R.A.L. [5] 7, I, 358 (C. 1898, II, 542); Gazz. 28, I, 187, II, 40, 51, 87 (C. 1898, I, 1060, II, 713).
8) B. 46, 2200 (1913).
9) H. Leuchs u. K. Winzer, B. 58, 1520 (1925).

der des Benzyl-hydrindon-phenylhydrazons um NH_3, eine Tatsache, die eine neuartige, im aminischen Medium vollzogene Indoleninsynthese vermuten ließ, zumal ein tertiäres Kohlenstoffatom vorhanden war. Allerdings war gerade in diesem Falle die Möglichkeit einer Dihydrochinolinbildung nicht von der Hand zu weisen, weil der unter Ammoniakabspaltung stattfindende Ringschluß nicht nur am tertiären Kohlenstoffatom, sondern auch an der reaktionsfähigen Methylengruppe des Benzylrestes erfolgt sein konnte.

Zur Entscheidung dieser Frage benutzte *H. Leuchs* [10]) die hervorstechendste Eigenschaft der Base $C_{22}H_{17}N$, ihre Anlagerungsfähigkeit für die verschiedensten chemischen Verbindungen, wie Säureanhydride, Phenylhydrazin, Ammoniak, Wasserstoff und Natriumsulfit. Die gleichen Anlagerungsreaktionen konnte *H. Leuchs* auch bei Körpern beobachten, deren Indoleninstruktur gesichert war. Die völlige Gleichartigkeit dieser Anlagerungsreaktionen ließ keinen Zweifel darüber, daß in der Base $C_{22}H_{17}N$ ein 3-Benzyl-3, 2-[o-benzylen]-indolenin vorlag und kein Dihydrochinolin. *H. Leuchs* hatte also nicht nur die Anlagerungsfähigkeit der Indolenine erstmalig beobachtet, es war ihm auch eine ganz neue Art der Indoleninsynthese — im aminischen Medium — gelungen.

Die Indoleninsynthesen lassen sich prinzipiell in zwei Gruppen einteilen, solche, bei denen der Pyrroleninring durch Ammoniakabspaltung aus Arylhydrazonen erst gebildet wird, und andere, bei denen das Kernsystem des Indols bereits vorhanden ist und durch Alkylierung in das des Indolenins übergeführt wird. Auf die letztgenannte Weise wurden, wie bereits erwähnt, von *E. Fischer* erstmalig Indolenine dargestellt. Sie liefert nur in wenigen Fällen gute Ausbeuten. In neuerer Zeit wurde das Alkylierungsverfahren von dem Japaner *T. Hoshino* [11]) wieder aufgenommen; dieser alkyliert aber nicht die Indole selbst, sondern ihre magnesium-organischen Verbindungen.

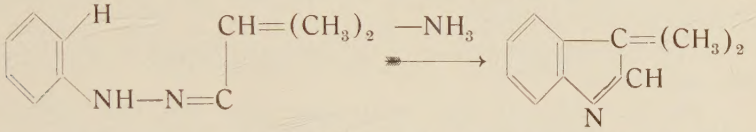
Die zweite Gruppe von Indoleninsynthesen, die von Arylhydrazonen ausgeht, stammt von *K. Brunner* [12]) und ist als eine mit milden Kondensationsmitteln durchgeführte Indolsynthese aufzufassen, sodaß, im Grunde genommen, sämtliche Synthesen von Indo-

---

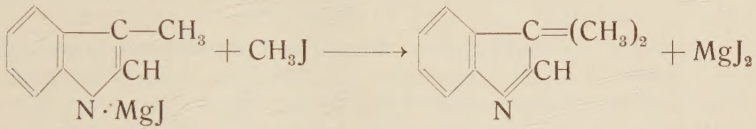
10) A. 461, 27 (1928).
11) A. 500, 35 (1933).
12) M. 16, 849 (1895); M. 17, 253 (1896).

leninen auf *Emil Fischer* zurückgehen. Die einzelnen Synthesen dieser Gruppe unterscheiden sich nur in dem angewandten Kondensationsmittel; meist wird alkoholische Zinkchloridlösung angewandt, aber auch alkoholische Schwefelsäure[13]), Bromwasserstoffsäure, Jodwasserstoffsäure, ätherische Oxalsäure[14]), verdünnte Salzsäure[15]). Als einzige Indoleninsynthese im aminischen Medium ist die oben beschriebene von *H. Leuchs* zu nennen. Vorbedingung für die Entstehung eines Indolenins ist das Vorhandensein eines tertiären α-Kohlenstoffatoms im Phenylhydrazon.

Das für diese Arbeit benötigte 3, 3-Dimethylindolenin wurde teils nach *K. Brunner* aus dem Phenylhydrazon des Isobutyraldehyds

(1) 

dargestellt, teils nach *T. Hoshino* durch Einwirkung von Methyljodid auf Skatolyl-magnesium-jodid:

(2) 

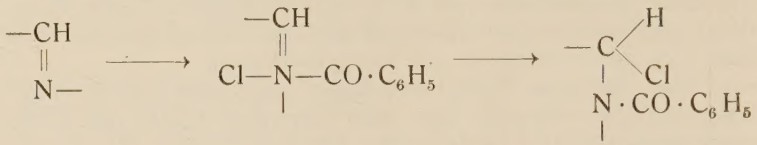
Das aus Benzol umkristallisierte und an der Luft getrocknete Indolenin zeigte beim Trocknen im Vakuum immer den gleichen Gewichtsverlust, so daß eine lockere Verbindung $(C_{10}H_{11}N)_3 \cdot 1\,C_6H_6$ anzunehmen ist.

Die praktische Bedeutung der Indolenine liegt auf dem Gebiet der Farbstoffe[16]) (z. B. Astraphloxin FF, Astraviolett B der I. G. Farbenindustrie) und Sensibilisatoren[17]) für photographische Zwecke. Wissenschaftlich bearbeitet wurden diese Farbstoffe, die zur Gruppe der Polymethinfarbstoffe gehören, durch *W. König*[18]) und Mitarbeiter, sowie in neuerer Zeit von *R. Kuhn*[19]) und Mitarbeitern.

---

13) R. Robinson, Soc. 1932, 298 (C. 1932, I, 2036).
14) K. Brunner, B. 31, 1943 (1898).
15) H. Leuchs, B. 58, 1520 (1925); A. 461, 27 (1928).
16) Siehe Fritz Mayer, Chemie der organischen Farbstoffe, I, 1934, S. 146 ff.
17) Siehe J. M. Eder u. Lüppo-Cramer, Ausführliches Handbuch der Photographie, 3. Bd., 2. Teil, Sensibilisierung und Desensibilisierung, S. 77 ff.
18) Journ.pr.Ch. [2] 87, 241; Ztsch.ang.Ch. 38, 743; B. 55, 3293 (1922), 57, 144, 685 (1924).
19) B. 63, 3176 (1930); 65, 1737 (1932).

Im weiteren Verlauf seiner Untersuchungen fand *H. Leuchs* [20]), daß außer den bereits genannten Körperklassen auch Säurehalogenide, diese meist sogar besonders leicht, an Indolenine angelagert werden können. Die Anlagerung findet in allen Fällen an der C-N-Doppelbindung statt. So gilt beispielsweise für die Addition des Benzoylchlorids nach *H. Leuchs* folgendes Schema:

(3) 

Der Vollständigkeit wegen sei erwähnt, daß das Anlagerungsvermögen nicht für alle Indolenine gleich ist; es zeigt vielmehr eine deutliche Abhängigkeit von der chemischen Struktur des betreffenden Indolenins.

Als brauchbarste und wertvollste aller bei den Indoleninen bisher beobachteten Anlagerungsreaktionen ist zweifellos die der Säurehalogenide zu bezeichnen, da das Halogenatom der letzteren auch nach seinem Eintritt in das Indoleninmolekül seine Reaktionsfähigkeit beibehält, obwohl es nun ganz anders gebunden ist. *H. Leuchs* [20]) [21]) konnte diese Reaktionsfähigkeit an Umsetzungen mit Wasser, Natriummethylat, Ammoniak, Silberbenzoat und -acetat demonstrieren und knüpfte an diese Versuche die Vermutung, daß man das Chloratom der Chlorindoline sicher auch mit anderen Silbersalzen, wie AgCN, $AgNO_2$, mit Natriummalonester, metallorganischen Verbindungen, mit Mercaptanen, Phenolaten umsetzen oder tertiäre Basen zu quartären Salzen einlagern könne. Tatsächlich ließen sich die meisten der vorausgesagten Umsetzungen in dieser Arbeit verwirklichen.

Es leuchtet ein, daß diese Anlagerungsreaktion der Säurechloride an Indolenine für den synthetisch arbeitenden Chemiker von beträchtlicher Bedeutung ist. Sie gestattet ihm, nicht nur am Stickstoff jeden beliebigen Acylrest anzufügen, sondern mit Hilfe des in 2-Stellung befindlichen reaktionsfähigen Halogenatoms seine Synthese weiterzuführen. Der Wert dieser Reaktion wird noch erhöht durch die Möglichkeit, den Acylrest, falls er nicht erwünscht ist, wieder abzuspalten; ein besonders elegantes und mildes Verfahren — die Umsetzung mit Grignard-Verbindungen — wird in dieser Arbeit gezeigt. Kombiniert mit der an sich recht variationsfähigen Indoleninsynthese erlaubt also diese Anlagerungsreaktion

20) B. 62, 871 (1929).
21) B. 65, 1586 (1932).

eine in wenigen Arbeitsgängen durchführbare Synthese der verschiedenartigsten Indoline und ähnlich gebauter Verbindungen. Schon aus diesem Grunde war eine genaue und umfassende Untersuchung der Reaktionsfähigkeit des 2-Chloratoms wünschenswert.

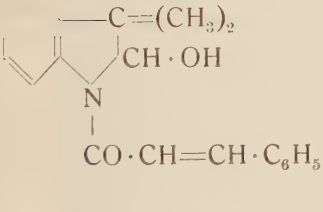
In diesem Zusammenhang ist noch erwähnenswert, daß man von den β, β-disubstituierten Indolinen nach *G. Plancher* [22]) durch Oxydation mit Kaliumpermanganat zu Indoleninen, von den β-monosubstituierten durch Destillation mit Silbersulfat nach *M. Kann* und *J. Tafel* [23]) zu Indolen zurückgelangen konnte.

Bisher wurden von *H. Leuchs* [20]) [21]) folgende Säurehalogenide an Indolenine angelagert: Acetylchlorid, Benzoylchlorid, p-Nitrobenzoylchlorid, m-Brombenzoylbromid, Benzolsulfochlorid und Chlorkohlensäureester.

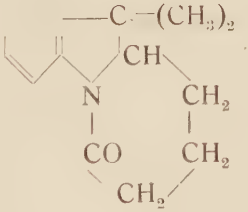
Im Verlauf dieser Arbeit wurden neu angelagert:

1. Cinnamoylchlorid,
2. Phenacetylchlorid,
3. Butyrylchlorid.

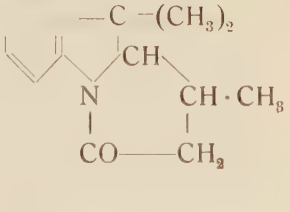
Im Cinnamoylchlorid wurde zum ersten Male ein Säurechlorid mit einer Aethylendoppelbindung angelagert. Bei der sehr rasch verlaufenden Anlagerungsreaktion der Säurechloride an Indolenine war eine Reaktion der Zimtsäuredoppelbindung mit der Indolenindoppelbindung, wie sie etwa der Bildung der Truxillsäure [24]) aus Zimtsäure entspräche, nicht zu erwarten. In der Tat war in dem resultierenden Indolinol die Doppelbindung erhalten geblieben, so daß der Verbindung die Formel *(4)* zugewiesen werden kann:



(4)



(5)



(6)

22) B. 29, 2478 (1896), 31, 1488 (1898); Gazz. 28, II, 333 (C. 1899, I, 281); R.A.L. [5] 9, I, 218 (C. 1900, I, 1027).

23) B. 27, 826 (1894).

24) R. Stoermer und G. Foerster, B. 52, 1255 (1919).

Es ist nicht ausgeschlossen, daß nun aus dem Körper *(4)* durch Belichtung ein der Truxillsäure entsprechender Körper entstehen kann.

Die Anlagerung von Butyryl- und Phenacetylchlorid ging glatt vonstatten und lieferte die erwarteten Indolinole in guter Ausbeute. Erwähnt soll werden, daß das 3, 3-Dimethyl-1-phenacetyl-2-chlorindolin zu kristallisieren scheint. Beide Anlagerungsprodukte waren deshalb von Interesse, weil bei ihnen mit Hilfe der Friedel-Craftsschen Reaktion ein Ringschluß versucht werden sollte.

Wurde nämlich das 3, 3-Dimethyl-1-benzoyl-2-chlorindolin in Benzol mit Aluminiumchlorid unter den Bedingungen der Friedel-Craftsschen Reaktion erhitzt, so erhielt man in einer Ausbeute von 40% das 3, 3-Dimethyl-1-benzoyl-2-phenylindolin vom Schmelzpunkt 169°. Damit war gezeigt, daß das 2-Chloratom der 1-Acyl-2-chlorindoline der Friedel-Craftsschen Reaktion zugänglich ist, ohne daß tiefer greifende Veränderungen in dem Molekül vorgehen.

Es lag nun nahe, die Friedel-Craftssche Reaktion auf das 3, 3-Dimethyl-1-butyryl-2-chlorindolin anzuwenden und mit ihrer Hilfe einen Ringschluß zu einem Körper *(5)* bzw. *(6)* zu erzielen. Diese Reaktion wäre ganz analog einer von *H. Hopff* [25]) aufgefundenen, bei der aus Pentan und Acetylchlorid unter der Einwirkung von Aluminiumchlorid 2-Acetylpentan entsteht:

$$CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3 + CH_3 \cdot CO \cdot Cl \xrightarrow{AlCl_3} CH_3 \cdot (CH_2)_2 \cdot \underset{\displaystyle CO \cdot CH_3}{\underset{|}{CH}} \cdot CH_3$$

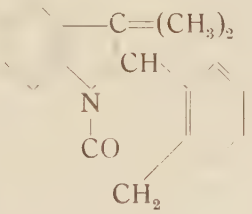
Auch *J. Hamonet* [26]) und *I. v. Braun* [27]) konnten aliphatisch gebundenen Wasserstoff zur Reaktion bringen, ersterer unter Verwendung von Eisenchlorid.

Der gewünschte Ringschluß lag also wohl im Bereich der Möglichkeit. Wiederholte Versuche jedoch ergaben zwar eine regelmäßige HCl-Entwicklung, aber das Endprodukt, ein schwach gefärbter Sirup, konnte nicht kristallisiert erhalten werden. Auch die Verwendung von Eisenchlorid änderte daran nichts. Die Versuche wurden daher aufgegeben in der Hoffnung, daß das aromatisch gebundene Wasserstoffatom des 3, 3-Dimethyl-1-phenacetyl-2-chlorindolins ein besseres Ergebnis zeigen würde. Der Ringschluß müßte in diesem Falle zu einem Körper *(7)* führen.

25) B. 64, 2739 (1931).
26) Bull. Par. [2] 50, 355 (1888).
27) B. 45, 1267 (1912); 60, 2557 (1927).

Auch hier zeigte sich beim Versuch eine deutliche und regelmäßige HCl-Entwicklung; das Endprodukt, welches halogenfrei war und kein Pikrat bildete, war aber wieder nicht kristallisiert zu bekommen.

Bei dem Versuch, aus dem Sirup evtl. eine kristallisierte Benzalverbindung herauszuholen, erhielt man eine schwach-gelbe,

(7) 

kristallisierte Substanz, die bei 80° zu schmelzen beginnt, bei 125 bis 130° aufschäumt und bei 250° eine blasige, dunkelrote Flüssigkeit bildet. Eine Mikroverbrennung (Schoeller) ergab folgende Werte:

C = 76,17% H = 7,0% Rückstand = 12,84%

für die gesuchte Benzalverbindung müßten betragen:

C = 85,47% H = 5,98%.

Eine Benzalverbindung scheint also nicht vorzuliegen. Vielmehr deutet das Analysenergebnis auf Indolinol (C = 76,87%; H = 6,76%). Aus dem recht erheblichen Verbrennungsrückstand ließe sich der Schluß ziehen, daß das Aluminium in irgendeiner Weise am Aufbau der an Stelle der Benzalverbindung erhaltenen Substanz beteiligt ist. Genaue Formeln lassen sich aus den vorliegenden Analysenwerten nicht ableiten. Jedoch sei am Beispiel des Aluminium-Malonesters, den *H. Leuchs* und *A. Geserick*[28]) aus Malonester und Aluminiumchlorid darstellen konnten und der gegen Säuren und Laugen beständig ist, die Möglichkeit einer solchen Beteiligung des Aluminiums erwähnt.

In einem einzigen Versuch wurde nach mehrwöchigem Stehen, als der größte Teil des Sirups bereits für Kristallisationsversuche aufgebraucht war, eine geringe Menge kristallisierter Substanz erhalten. Sie schmolz, aus Alkohol umkristallisiert, bei 140° und gab folgende Mikroverbrennung (Schoeller):

C = 81,27% H = 7,01%.

28) B. 41, 4171 (1908).

Für den durch Ringschluß entstehenden Körper $C_{18}H_{17}ON$ berechnet sich:

$$C = 82{,}13\% \qquad H = 6{,}46\%.$$

Die isolierte Substanz bildete kein Pikrat und hinterließ beim Verbrennen keinen anorganischen Rückstand. Da das 3, 3-Dimethyl-1-phenacetyl-2-indolinol bei 99—102° schmilzt und auch eine ganz andere Elementarzusammensetzung (C = 76,87%; H = 6,76%) hat, ist wohl anzunehmen, daß der isolierte Körper der Formel *(7)* entspricht, wenn er vielleicht auch noch etwas verunreinigt war. Leider gelang es nicht, mit Hilfe der nun vorhandenen Impfkristalle nochmals kristallisierte Substanz unter die Hände zu bekommen.

Wurde der Versuch mit feingepulvertem Aluminiumchlorid wiederholt, so trat sofort heftige Reaktion ein unter HCl-Entwicklung und es bildete sich die dunkle, braune Masse, die beim Versuch mit stückigem Aluminiumchlorid erst nach einigem Erhitzen entstand. Die übliche Aufarbeitung ergab diesmal einen gelben Sirup, der beim Reiben bald kristallisierte. Aus Alkohol umkristallisiert, beginnen die kleinen, schwach gelben Polyeder bei 155° unter allmählicher Rotfärbung zu sintern und um 175° zu schmelzen; erst gegen 290° ist alles klar zu einer roten Flüssigkeit geschmolzen. Diese Substanz bildet ebenfalls kein Pikrat und hinterläßt beim Verbrennen keinen anorganischen Rückstand. Sie ist also der bei der Darstellung der Benzalverbindung erhaltenen Substanz bis auf den festen Rückstand recht ähnlich.

In Anbetracht der vielen Nebenreaktionen [29]), die bei der Friedel-Craftsschen Reaktion eintreten können, kann man wohl verstehen, daß der aus dem Versuch stammende Sirup ein Gemisch mehrerer Substanzen darstellt und wahrscheinlich aus diesem Grunde so schwer zur Kristallisation zu bewegen ist.

Für den bei Verwendung von gepulvertem Aluminiumchlorid völlig andersartigen Reaktionsverlauf ist vielleicht der Wassergehalt verantwortlich zu machen. Wenn das Aluminiumchlorid auch mit Vorsicht unter Schwefelkohlenstoff gepulvert wurde, so läßt sich doch die Aufnahme geringer Mengen Feuchtigkeit aus der Luft kaum vermeiden. Da *C. D. Nenitzescu* [30]) und Mitarbeiter gefunden haben, daß feuchtes („vergiftetes") Aluminiumchlorid ganz anderes reagieren kann als trockenes, wäre damit eine plausible Erklärung des veränderten Reaktionsverlaufes gegeben.

---

29) Vgl. G. Kränzlein, Aluminiumchlorid in der organischen Chemie, Berlin 1932.

30) B. 65, 1449 (1932); B. 66, 1097, 1100 (1933).

Jedenfalls liegen die Verhältnisse bei dieser Reaktion so verwickelt, daß sie eines besonderen Studiums bedürfen.

Es sei nur noch darauf hingewiesen, daß der Ringschluß möglicherweise o h n e Zugabe von Aluminiumchlorid durch bloßes Erhitzen in Nitrobenzol bewerkstelligt werden kann [31]).

Als nächste große Synthese der organischen Chemie, bei der eine neue C-C-Bindung geschaffen wird, sollte die von Wurtz-Fittig versucht werden. Das 3, 3-Dimethyl-1-benzoyl-2-chlorindolin reagierte in benzolischer Lösung mit Natrium nicht, auch nicht, wenn letzteres fein gepulvert wurde. Wurde als Lösungsmittel Xylol von 100° oder solches vom Siedepunkt verwendet, so fand zwar Einwirkung statt, aber man erhielt dann Schmieren, aus denen offensichtlich Gemische (Schmelzintervall 175—190°) kristallisierten. Eine Trennung dieser Gemische war schon wegen der geringen Menge unmöglich. Das beste Ergebnis hatte ein Versuch, der völlig ohne Lösungsmittel durchgeführt wurde; er ergab geringe Menge einer Substanz, die auch bei mehrmaligem Umkristallisieren aus Alkohol konstant bei 224—226° schmolz. Sie bildete kein Pikrat und war halogenfrei. Die Analyse ergab:

C = 78,96% H = 6,22%.

Für den bei normalem Verlauf der Reaktion zu erwartenden Diindolinyl-Körper *(8)* berechnet sich

C = 81,60% H = 6,40% N = 5,60%.

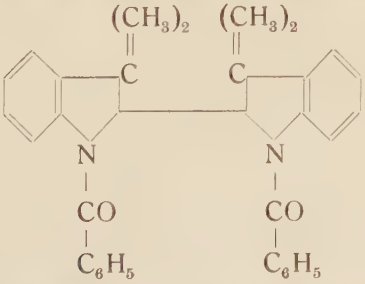
Nach nochmaligem Umkristallisieren — der Schmelzpunkt blieb dabei konstant — wurden nochmals Mikroanalysen (Schoeller) gemacht:

C = 78,29% H = 6,00% N = 5,62%
C = 79,10% H = 6,22%

Molekulargewicht 495 und 496.

Immerhin zeigt das Molekulargewicht schon, daß eine Verdoppe-

(8)



31) Vgl. F. Krollpfeiffer, B. 56, 2364 (1923); C. D. Nenitzescu, A. 491, 218 (1931).

lung des Moleküls stattgefunden hat; der gefundene Wert kommt sogar sehr nahe an den für den Körper *(8)* berechneten Wert von 500. Die Stickstoffbestimmung wäre nahezu theoretisch.

Die Werte für Kohlenstoff und Wasserstoff lassen dagegen erkennen, daß die Verknüpfung der beiden Indolinmoleküle zu dem Körper $C_{34}H_{32}O_2N_2$ *(8)* nicht glatt verlaufen ist. Es fällt auf, daß die gefundenen Analysenwerte etwa in der Mitte zwischen den für das Indolinol und den Diindolinylkörper berechneten liegen:

	C	H	N
Ber. f. Diindolinylkörper:	81,60%	6,40%	5,60%
„ „ Indolinol:	76,41%	6,37%	5,24%
	158,01%	12,77%	10,84%
	79,01%	6,39%	5,42%

Nach Schmelzpunkt und Molekulargewicht kann es sich aber nicht um ein Gemisch beider Substanzen handeln. Bleibt also die Annahme, daß der entstandene Diindolinylkörper hälftig aus dem 3, 3-Dimethyl-1-benzoyl-indolinyl-Rest und dem des 3, 3-Dimethyl-1-benzoyl-2-indolinols besteht. Der so entstandene Körper hätte die Summenformel $C_{34}H_{32}O_3N_2$.

Für ihn berechnet sich:

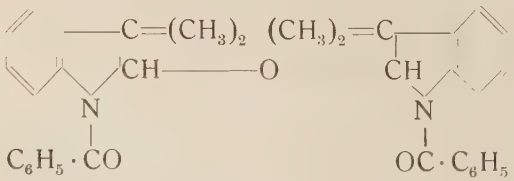
C = 79,07% H = 6,20% N = 5,43%

Molekulargewicht 516.

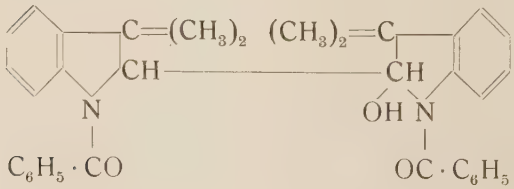
Die Übereinstimmung dieser Werte mit den gefundenen ist recht gut; nur die Molekulargewichtsabstimmung liegt hart an der Fehlergrenze.

Für die Verbindung $C_{34}H_{32}O_3N_2$ kommen die Strukturformeln *(9)* und *(10)* in Betracht. *(9)* besitzt die größere Wahrscheinlichkeit; man kann sie sich durch Umsetzung von Chlorindolin mit Indolinol unter der Einwirkung von Natrium entstanden denken.

(9)

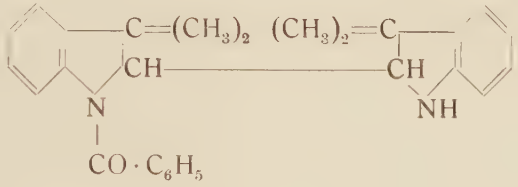


(10)

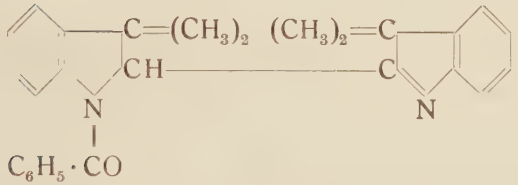


Es war damit zu rechnen, daß geringe Mengen Feuchtigkeit in dem Reaktionsgemisch der Wurtz-Fittigschen Synthese NaOH bilden und dieses dann den Benzoylrest in Form von Benzoesäure abspalten würde. Dann hätte eine Verbindung $C_{34}H_{34}O_3N_2$ entstehen können, die als benzoesaures Salz einer Base *(11)* bzw. *(12)* aufzufassen wäre:

(11)



(12)



Diese Möglichkeit schied aber aus, da derartige Verbindungen hätten Pikrate bilden müssen. Die erhaltene Substanz reagiert aber nicht mit Pikrinsäure. Außerdem stimmen die nach dieser Formel berechneten Analysenwerte sehr schlecht mit den gefundenen überein.

Nachdem *B. Oddo* [32]) beim Diskatyl festgestellt hat, daß der Benzoylrest wenig Neigung besitzt, an den Stickstoff zu gehen, der stabilere Zustand vielmehr in einer Kohlenstoff-Benzoyl-Bindung besteht, muß dahingestellt bleiben, ob im Falle des Diindolinylkörpers nicht tiefergehende Eingriffe im Molekül stattgefunden haben.

Abschließend muß gesagt werden, daß die Wurtz-Fittigsche Synthese nicht wie erwartet verlaufen ist und daß das erhaltene Reaktionsprodukt wahrscheinlich sekundärer Natur ist. Für weitere Versuche dürfte es sich empfehlen, einmal die Wirkung von Katalysatoren (Methylcyanid, Äthylamin u. a. m.) auszuprobieren, mit denen *A. Michael* [33]) erfolgreich gearbeitet hat.

Günstiger als mit elementarem Natrium gestaltete sich die Umsetzung des Chlorindolins mit gebundenem Natrium.

---

32) Gazz. 57, 480 (C. 1927, II, 1697).
33) Am. 25, 419 (C. 1901, II, 24).

3, 3-Dimethyl-1-benzoyl-2-chlorindolin setzt sich mit der berechneten Menge Natrium-Malonester glatt unter Bildung von 3, 3-Dimethyl-1-benzoyl-indolinyl-2-malonsäurediäthylester um. Die Ausbeute betrug stets nur etwa 30%; sie ließe sich sicher noch steigern, wenn man einen Überschuß von Malonester verwenden würde. Nach *H. Leuchs*[34]) müßte durch den überschüssigen Malonester gleichzeitig die — eventuelle — Bildung des disubstituierten Produktes zurückgedrängt werden:

(13) $$RCH(CO_2C_2H_5)_2 + HCNa(CO_2C_2H_5)_2 \rightleftarrows RCNa(CO_2C_2H_5)_2 + H_2C(CO_2C_2H_5)_2$$

(14) $$RCNa(CO_2C_2H_5)_2 + R.Hal \rightarrow R_2C(CO_2C_2H_5)_2 + Na.Hal$$

Ob ein solcher Körper überhaupt entsteht, läßt sich nicht voraussagen; es wäre durchaus möglich, daß die Bildung dieses disubstituierten Produktes aus sterischen Gründen nicht oder nur sehr langsam verläuft. Bei der Aufarbeitung des Reaktionsgemisches müßte zum Schluß der überschüssige Malonester entfernt werden, da er auf den Indolinylmalonester lösend wirkt.

Ein Überschuß von Natriummalonester dürfte sich um so mehr empfehlen, als die Umsetzung desselben mit dem Chlorindolin in Benzol eine heterogene Reaktion darstellt. Der Natriummalonester geht beim Erhitzen zwar allmählich in Lösung, aber diese ist kolloidaler Natur; beim Erkalten fällt er als gallertartiges Gel wieder aus.

Nach *H. Lund*[35]) ließe sich das Arbeiten im heterogenen System dadurch vermeiden, daß man statt des Natriummalonesters den in Benzol leicht löslichen Magnesiummalonester verwendet. Durch diese Homogenisierung des Prozesses ist die Ausbeute sicherlich zu steigern, wie es *H. Lund* in verschiedenen Fällen tatsächlich gelungen ist; nur wäre in unserem Falle eine unerwünschte Nebenreaktion des bei der Umsetzung von 3, 3-Dimethyl-1-benzoyl-2-chlorindolin mit dem Magnesiummalonester $C_2H_5OMgCH(CO_2C_2H_5)_2$ entstehenden Alkohols zu befürchten.

Es war nicht ausgeschlossen, daß die geringe Ausbeute an Indolinylmalonester von verwickelteren Umsetzungen herrührte, die beim Erhitzen von 1 Mol Natrium mit 2 Mol Malonester stattfinden und in deren Verlauf Phloroglucindicarbonsäurediäthylester, Acetontricarbonsäuretriäthylester, Kohlensäurediäthylester, Essig-

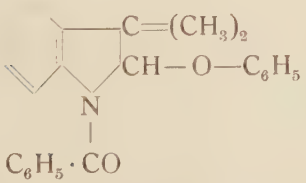
34) B. 44, 1507 (1911).
35) B. 67, 935 (1934).

säureäthylester usw.[36]) entstehen. Wenn diese Reaktion auch erst bei einer Temperatur von 130—140° optimal verläuft, so wäre es doch möglich, daß sie auch bei der Siedetemperatur des Benzols bereits mit merklicher Geschwindigkeit vor sich gehen und so durch Verbrauch des Malonesters die Ausbeute drücken könnte. Da aber auch dann, wenn der Natriummalonester bei Zimmertemperatur dargestellt und erst nach Zugabe des Chlorindolins erhitzt wurde, die Ausbeute nicht stieg, spielt diese Reaktion keine Rolle.

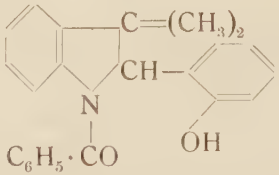
Die Verseifung des Indolinylmalonesters in methylalkoholischem Kali war auch nach 30 Stunden nicht wesentlich fortgeschritten. Man konnte wohl eine in Wasser mäßig, in Bikarbonat gut lösliche Substanz vom Schmelzpunkt 185—190° erhalten, jedoch in ganz geringer Menge. Der größte Teil des Esters wurde in dieser Zeit nicht verseift, ein anderer zersetzt, wie der starke Fäkalgeruch zeigte. Methylalkoholisches Kali eignet sich jedenfalls zur Verseifung des Esters nicht.

H. Leuchs und *G. Wulkow*[37]) hatten aus 3, 3-Dimethyl-1-benzoyl-2-chlorindolin mit Natriummethylat das 3, 3-Dimethyl-1-benzoyl-2-methoxylindolin dargestellt. Es war zu erwarten, daß mit Natriumphenolat der entsprechende Phenoläther entstehen würde. Bei letzterem war aber dadurch eine Komplikation möglich, daß die Reaktion auf zwei Weisen verlaufen konnten. Neben einem Körper *(15)* mit normaler Ätherbindung konnte auch ein Phenol *(16)* mit C-C-Bindung erhalten werden:

(15)



(16)



L. Claisen[38]) erhielt besonders viel C-C-Derivat bei Verwendung nichtdissoziierender Lösungsmittel (Benzol, Toluol). Gerade diese mußten aber bei der Umsetzung des Chlorindolins angewendet werden in Rücksicht auf das reaktionsfähige 2-Chloratom, das ja mit dissoziierten leicht reagiert. Weiter fand er, daß besonders dann, wenn das Halogen locker sitzt, viel C-C-Derivat entsteht, so

36) Vgl. H. Leuchs, B. 41, 4171 (1908); 44. 1874 (1911); R. Willstätter, B. 32, 1273 (1899); A. Baeyer, B. 18, 3457 (1885).

37) B. 65, 1588 (1932).

38) Vgl. A. 442, 210 (1925); B. 58, 275 (1925).

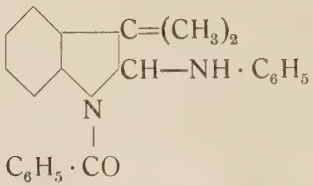
daß auch in dieser Hinsicht mit der Bildung eines Körpers der Formel *(16)* zu rechnen war.

Der Versuch ergab einen Körper vom Schmelzpunkt 125—127° in 47% Ausbeute. Er ging aus alkalischer Lösung in Benzol über und reagierte in wäßrig-alkoholischer Lösung nicht mit Eisenchlorid, entsprach also der Formel *(15)*. Es ist immerhin leicht möglich, daß sich der Phenolkörper *(16)* in geringer Menge gebildet hat; seine Abtrennung von überschüssigem Phenol dürfte nicht leicht sein.

Der Phenoläther ist durch 90%ige Essigsäure ebenso ungewöhnlich leicht verseifbar wie der Methyläther.

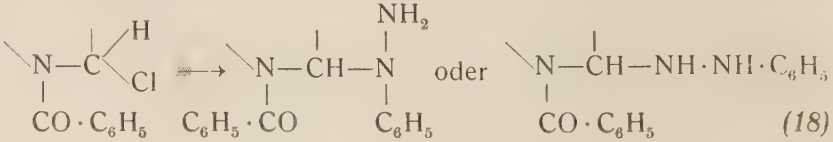
Nach der Umsetzung des 2-Chloratoms mit reaktionsfähigem gebundenen Natrium war auch eine solche mit ähnlichem Wasserstoff zu erwarten. Die Umsetzung des 3, 3-Dimethyl-1-benzoyl-

(17)



2-chlorindolins mit überschüssigem Anilin entspricht ganz dem Alkylierungsprozeß von Aminogruppen und mußte außerdem ganz analog derjenigen mit Ammoniak verlaufen. Man erhielt tatsächlich beim Zusammengeben der beiden Reaktionskomponenten fast augenblicklich und unter Erhitzung das 3, 3-Dimethyl-1-benzoyl-2-anilinoindolin. Die Ausbeute betrug 89% der Theorie. Das entstandene sekundäre Amin von der Formel *(17)* hat nur noch ganz schwache basische Eigenschaften. Es löst sich nur in konzentrierten Säuren und fällt beim Zugeben von Wasser sofort aus.

Diese außerordentlich glatte Umsetzung mit Anilin ist insofern interessant, als man sie sicher auch auf das Phenylhydrazin anwenden kann. Dann hätte man z. B. die Möglichkeit, das von *H. Leuchs* [9]) [10]) aus 3-Benzyl-3, 2-[o-benzylen]-indolenin und Phenylhydrazin dargestellte Anlagerungsprodukt auch durch Umsetzung eines Säurechlorid-Anlagerungsproduktes mit Phenylhydrazin und darauffolgende Abspaltung des Acylrestes zu erhalten:



(18)

Verbindung *(18)* müßte nach Abspaltung des Benzoylrestes identisch sein mit dem Anlagerungsprodukt des Phenylhydrazins an das Indolenin.

Auf die gleiche Weise ließe sich durch Umsetzung des 2-Chloratoms mit Natriumsulfit eine Stütze für die Struktur der Verbindung beibringen, die das obenerwähnte Indolenin mit Natriumsulfit eingeht.

Die bisherigen Kondensationen waren unter Abspaltung von NaCl oder HCl vor sich gegangen. In den folgenden 3 Synthesen wurden Silbersalze benutzt.

Die Umsetzung von Silbernitrit mit Halogenalkylen verläuft nur in den niederen Reihen der aliphatischen Chemie glatt zu Nitrokörpern, bei höheren Gliedern kann auch die Bildung von Salpetrigsäureestern stattfinden [39]). Ein Ester entstand auch bei der Umsetzung von 3, 3-Dimethyl-1-benzoyl-2-chlorindolin mit Silbernitrit. Er war in der benzolischen Lösung mit Kaliumjodid-Stärkepapier nachweisbar, konnte aber nicht isoliert werden. Man erhielt immer nur das Indolinol. Bei der außerordentlichen Empfindlichkeit der Salpetrigsäureester gegen Säure war anzunehmen, daß der Ester durch freiwerdende Salzsäure (aus Chlorindolin und Luftfeuchtigkeit) augenblicklich verseift wurde. Kräftiges Schütteln der benzolischen Lösung mit Sodalösung, das eine Überführung des Chlorindolins ins Indolinol bezwecken sollte, war ohne Erfolg.

Die Umsetzung von 3, 3-Dimethyl-1-acetyl-2-chlorindolin mit Silberbenzoat liefert den ebenfalls recht empfindlichen Ester 3, 3-Dimethyl-1-acetyl-2-benzoylindolinol. Auch er wurde mehrmals, als er bereits in unreinem Zustand isoliert war, ganz plötzlich verseift. Durch kräftiges Schütteln mit Sodalösung gelang es schließlich doch, ihn zu isolieren. Es scheint also, daß dem Salpetrigsäureester von Natur aus wenig Beständigkeit zukommt, und daß der Einfluß der Salzsäure nicht der entscheidende Punkt war.

Das 3, 3-Dimethyl-1-benzoylindolin-2-carbonsäurenitril wurde in guter Ausbeute (68%) aus 3, 3-Dimethyl-1-benzoyl-chlorindolin durch Umsetzung mit Silbercyanid erhalten. Isonitrilbildung — bei Umsetzungen mit Silbercyanid besonders häufig beobachtet [40]) — scheidet auf Grund des fehlenden Geruchs und der fehlenden Reaktionsfähigkeit aus. Bei der Verseifung des Nitrils ist damit zu

---

39) Vgl. Tscherniak, A. 180, 158 (1875).

40) H. Guillemard, C. r. 144, 326 (C. 1907, 1186); F. Kaufler und C. Pomeranz, M. 22, 492 (1901).

rechnen, daß nicht nur Spaltung in Carbonsäure und Ammoniak eintritt, sondern auch eine in Indolinon und Blausäure [41]).

Die Einwirkung von Grignardschem Reagens, in diesem Falle Phenylmagnesiumbromid, auf 3, 3-Dimethyl-1-benzoyl-2-chlorindolin ließ zunächst eine der Biphenylbildung analoge Umsetzung mit dem 2-Chloratom erwarten, die zu einem 2-Phenylkörper führen müßte, wie er bereits durch die Friedel-Craftssche Reaktion erhalten wurde.

Das Verhalten der Säureamidgruppe gegenüber Grignard-Verbindungen ist nicht einheitlich. *C. Beis* [42]) hat für die Umsetzung der Carbonsäureamide mit 2 Mol magnesiumorganischer Verbindung folgende Reaktionsgleichung aufgestellt:

$$R\cdot CO\cdot NH_2 + 2\,R'\cdot MgX \rightarrow R\cdot (R)'\cdot C\cdot (OMgX)\cdot NH\cdot MgX + R'H \longrightarrow$$

$$\xrightarrow{H_2O} R(R')C\begin{matrix}OH\\NH_2\end{matrix} + 2\,MgXOH;\ R(R')C\begin{matrix}OH\\NH_2\end{matrix} \longrightarrow R\cdot CO\cdot R' + NH_3$$

(19)

Eine Ausnahme, die im weiteren Verlauf der Überlegungen besonders interessieren wird, teilt *L. Bouveault* [43]) erstmalig mit. Bei N-disubstituierten Amiden kann nämlich der Sauerstoff der CO-Gruppe durch 2 Radikale der magnesiumorganischen Verbindung ersetzt werden:

$$R'\cdot CO\cdot N{=}R''_2 + 2\,RMgX \rightarrow R'\cdot C(R_2)N{=}R''_2 + MgO + MgX_2$$

Der von *C. Béis* gegebene Reaktionsmechanismus gilt im Prinzip auch für das von *M. Busch* und *M. Fleischmann* [44]) studierte Benzoyl-äthyl-anilin und das Diäthoxyessigsäurepiperidid, das von *A. Wohl* und *M. Lange* [45]) untersucht wurde. In beiden Fällen entstand Keton, nur an Stelle von Ammoniak wurde das entsprechende Amin abgespalten; *Busch* und *Fleischmann* konnten beim Benzoyl-äthyl-anilin außerdem den Ersatz des Sauerstoffs durch 2 Phenylgruppen nach *L.Bouveault* beobachten. Diese Umsetzungen lassen sich schematisch wie folgt darstellen:

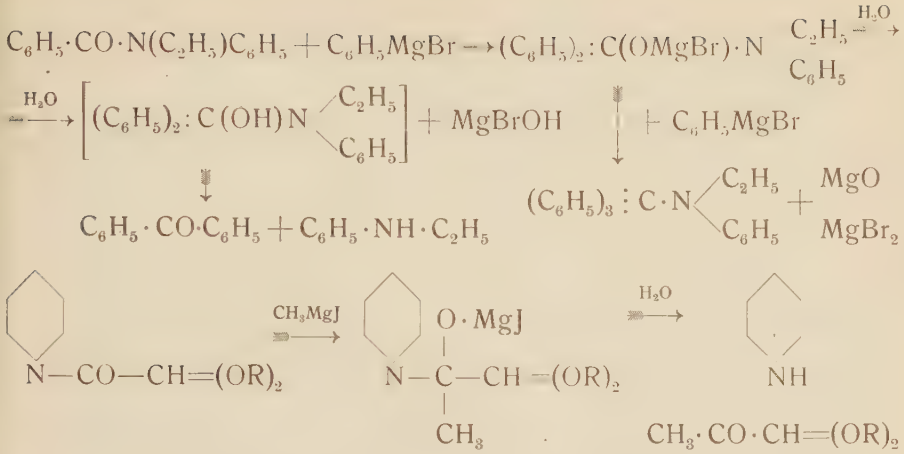
41) H. Leuchs und H. Schulte Overberg, B. 64, 1903 (1931); G. Plancher, Gazz. 28, II, 410 (1898) (C. 1899, I, 348); G. Plancher und D. Bettinelli, Gazz. 29, I, 106 (C. 1899, II, 436).

42) C. r. 137, 575 (C. 1903, II, 1110).

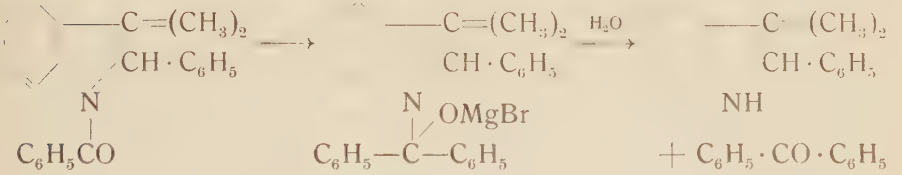
43) Bull. Par. [3] 31, 1322 (1904) (C. 1905, I, 219); vgl. auch M. Blaise und M. Montagne, C. r. 180, 1345 (1925) (C. 1925, II, 393); vgl. auch N. Maxim, C. r. 182, 1393 (1926).

44) B. 43, 2553 (1910).

45) B. 41, 3614 (1908).

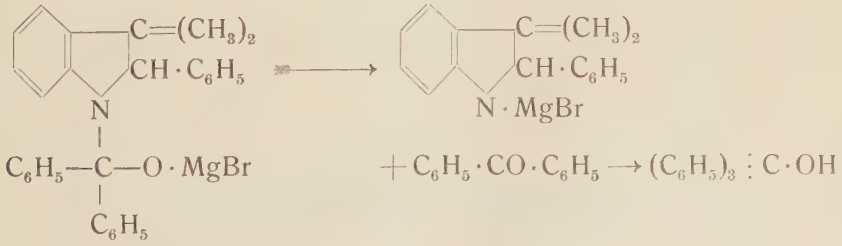


Ganz analog müßte dann aus der Umsetzung von Phenylmagnesiumbromid mit 3, 3-Dimethyl-1-benzoyl-2-chlorindolin 3, 3-Dimethyl-2-phenylindolin und Benzophenon erwartet werden:



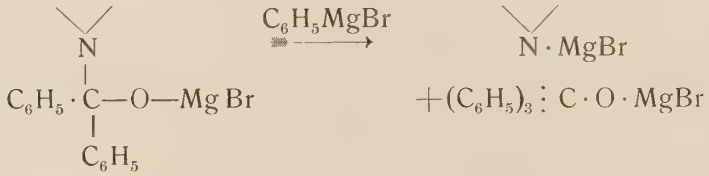
(20)

Der Versuch lieferte zwar das 3, 3-Dimethyl-2-phenylindolin, aber kein Benzophenon, sondern dafür Triphenylcarbinol. Man kann wohl annehmen, daß die Verbindung *(20)* bereits in der Grignard-Lösung zerfällt und das dabei entstehende Benzophenon weiter reagiert:



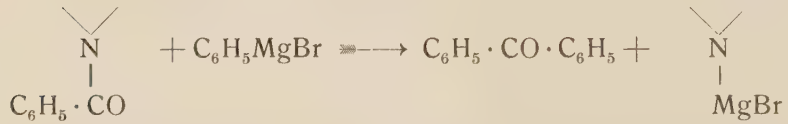
Einen analogen Reaktionsmechanismus haben *D. R. Boyd* und *H. H. Hatt*[46]) für die Umsetzung der Carbonsäureester mit Grignard-Verbindungen aufgestellt.

Will man eine intermediäre Bildung von Benzophenon nicht annehmen, so kann man sich die Reaktion auch folgendermaßen vor sich gehend denken:



Ein solches Schema entspräche dem von *V. Grignard*[47]) ebenfalls (s. *Boyd* und *Hatt*) für die Reaktion von Carbonsäureestern mit magnesiumorganischen Verbindungen aufgestellten.

Eine doppelte Umsetzung



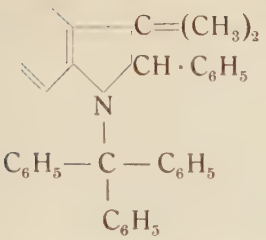
findet wohl nicht statt, da *C. E. Entemann* und *J. R. Johnson*[48]) gewichtige Gründe gegen eine solche — wenigstens bei Säurehalogeniden, -estern und -anhydriden — beigebracht haben.

Eine Tatsache wird aber mit keiner der genannten Reaktionsfolgen erklärt. Das 3, 3-Dimethyl-2-phenylindolin, das nach *H. Leuchs*[49]) stark basische Eigenschaften hat und damit bei der Zersetzung der magnesiumorganischen Verbindung in der sauren, wäßrigen Lösung hätte bleiben sollen, wurde tatsächlich in der benzolischen Schicht gefunden. Sucht man nach einer Erklärung für dieses merkwürdige Verhalten, so kann man diese auf folgendem Wege finden:

Nach *L. Bouveault* (s. d.) entsteht zunächst eine Verbindung *(21)*.

46) Soc. 1927, 898 (C. 1927, II, 425).
47) C. r. 132, 336 (1901); (C. 1901, I, 612).
48) Journ.Am.Soc. 55, 2900 (C. 1933, II, 1513).
49) B. 62, 878 (1929).

(21)



Diese würde bei Zersetzung des Ansatzes ohne weiteres in die benzolische Schicht gehen. Triphenylcarbinol und 3, 3-Dimethyl-2-phenylindolin müßten aus diesem Körper durch Hydrolyse der C-N-Bindung entstehen. Daß diese C-N-Bindung tatsächlich unter dem Einfluß der 3 Phenylgruppen sehr gelockert ist, geht aus Versuchen von *H. Wieland*[50]) hervor; der genannte Forscher erhielt aus den Radikalen Triphenylmethyl und Diphenylstickstoff Triphenylmethyl-diphenylamin $(C_6H_5)_3 \cdot C \cdot N = (C_6H_5)_2$. Diese Verbindung dissoziiert beim Erhitzen und lagert sich um; durch konzentrierte Schwefelsäure wird sie zu Triphenylcarbinol und Diphenylamin hydrolysiert. Alle diese Erscheinungen gehen an der C-N-Bindung vor sich.

Nimmt man eine derartige Lockerung der C-N-Bindung auch im Falle unseres Körpers *(21)* an, so könnte man die Entstehung des Triphenylcarbinols durch Hydrolyse erklären, durch eine Hydrolyse, die in der Grignard-Lösung mangels Feuchtigkeit und bei der Zersetzung des Grignard-Ansatzes wegen zu tiefer Temperatur nicht recht aufkommen kann, die erst beim Einengen des mit Natriumsulfat — das zur Grignard-Reaktion benutzte Benzol war mit metallischem Natrium getrocknet! — getrockneten Benzols in der Hitze vor sich geht.

Durch Synthese des Körpers *(21)* und Untersuchung seines Verhaltens könnte diese Annahme auf Richtigkeit geprüft werden; die Synthese wäre durch Umsetzung von Triphenylmethylchlorid mit 3, 3-Dimethyl-2-phenylindolin unter den gewöhnlichen Bedingungen einer Benzoylierung zu erreichen.

Bei dieser Gelegenheit sei übrigens noch auf erst kürzlich erfolgte Mitteilungen von *V. Grignard*[51]) und von *E. Urion*[52]) aufmerksam gemacht, wonach es jetzt möglich ist, auch aus Halogeniden, die nicht ohne weiteres mit Magnesium reagieren, unter

50) A. 381, 215 (1911); vgl. auch B. 52, 895 (1919).
51) C. r. 198, 625 (1934) (C. 1934, I, 2420).
52) C. r. 198, 1244 (1934) (C. 1934, I, 3728).

Zusatz eines Hilfshalogenids magnesiumorganische Verbindungen herzustellen. *E. Urion* meint, daß die Ausbeute um so besser sei, je beweglicher das Halogen ist. Für unseren Fall des 3, 3-Dimethyl-2-chlor-1-benzoyl-indolins bedeutet das die Möglichkeit, es mit Magnesium zu einer magnesiumorganischen Verbindung umzusetzen, eine Reaktion, welche die Verwendungsmöglichkeit der Leuchsschen Anlagerung noch wesentlich erweitern würde. Ein gelegentlicher Versuch, das 3, 3-Dimethyl-1-benzoyl-2-chlorindolin mit Magnesium in Äther umzusetzen, hatte keinen Erfolg.

Die Umsetzung des 3, 3-Dimethyl-1-benzoyl-2-chlorindolins mit Pyridin zu einem quartären Ammoniumsalz lieferte eine Verbindung, die nie recht stimmende Analysenwerte gab. Auch waren offensichtlich stets klebrige Substanzen mit entstanden. Es zeigte sich, daß diese recht gut durch kräftiges Waschen mit Äther entfernt werden konnten, daß aber zugleich die erhaltene Substanz ganz andere, aber unter sich übereinstimmende Analysenwerte gab. Sie stimmten gut auf das Pyridiniumsalz $+ 2\,H_2O$; das Wasser wurde wohl aus der Luft bzw. dem Äther aufgenommen. Nachzuweisen war es nicht, da die Substanz beim Trocknen im Vakuum stetig Pyridin verliert und damit nicht konstant zu bekommen ist. Einwandfrei definiert werden konnte dagegen das Pyridiniumperchlorat.

Das Pyridiniumchlorid löst sich schwer in nichtpolaren Lösungsmitteln, leicht dagegen in Wasser, von dem es aber hydrolysiert wird; dabei entstehen Indolinol und salzsaures Pyridin, ganz analog zum Triphenylmethylpyridiniumchlorid, dessen Hydrolyse zu Triphenylcarbinol und salzsaurem Pyridin führt [53]). Mit Anilin reagierte das Pyridiniumchlorid nicht [54]) im Sinne von *Th. Zincke*.

Der Versuch, aus dem 3, 3-Dimethyl-1-p-nitrobenzoyl-2-chlorindolin auf dieselbe Weise, durch Kochen mit Pyridin in benzolischer Lösung, ein eventuell etwas beständigeres Pyridiniumchlorid darzustellen, schlug fehl. Auch als die Reaktionstemperatur auf den Siedepunkt des Pyridins erhöht wurde, fand keine Einwirkung statt. Wurde aber das Chlorindolin in Pyridin aufgelöst und bei Zimmertemperatur gut verschlossen stehengelassen, dann begann bereits nach dem ersten Tag an der Gefäßwand eine Kristallisation, die sich von Tag zu Tag vermehrte. Nach einer Woche konnte man abfiltrieren und hatte dann tatsächlich das gesuchte Pyridiniumchlorid unter den Händen. Es ist be-

53) E. v. Meyer, Journ.pr.Ch. [2] 82, 521 (1900).
54) A. 330, 368 (1904).

ständiger gegen Wasser und kann auch zur Konstanz getrocknet werden, ohne Pyridin zu verlieren. Der Verlust beträgt dabei 4,24%, was etwa 1/4 C_6H_6 entspricht; letzteres stammt wohl aus dem p-Nitrobenzoylchlorindolin, das nach *H. Leuchs*[55]) mit 1/2 C_6H_6 kristallisiert. Mit Anilin reagiert auch dieses Pyridiniumchlorid nicht. Beim Erhitzen mit Benzol, in welchem es sich zunächst nicht löst, zersetzt es sich allmählich. Dadurch wird verständlich, warum es sich bei obigen Versuchen in der Hitze nicht gebildet hat. Es liefert, wie sein Analogon, ein gut definiertes Perchlorat.

Zusammenfassung.

Es wurde gezeigt, daß man das 2-Chloratom der 3, 3-Dimethyl-1-acyl-2-chlorindoline mit Natriummalonester, Natriumphenolat, Anilin, Silbernitrit, Silbercyanid, Silberbenzoat und Phenylmagnesiumbromid umsetzen, sowie Pyridin zu quartären Salzen einlagern kann. Ferner ist es der Friedel-Craftsschen Reaktion zugänglich. Bei der Umsetzung mit Phenylmagnesiumbromid wurde der Benzoylrest als Triphenylcarbinol abgespalten.

Das 3, 3-Dimethylindolenin kristallisiert mit 1 C_6H_6; es lagert auch Cinnamoylchlorid, Butyrylchlorid und Phenacetylchlorid an.

55) B. 65, 1589 (1932).

Versuche.

3, 3-Dimethylindolenin.

Das 3, 3-Dimethylindolenin wurde teils nach der durch *H. Leuchs*[1]) verbesserten Vorschrift von *K. Brunner*[2]), teils nach *T. Hoshino*[3]) dargestellt.

Verlust des lufttrockenen, aus Benzol umkristallisierten Indolenins bei 100° und 40 mm (aus verschiedenen Ansätzen):

15,1% 14,3% 15,1% 14,6%

Ber. für $(C_{10}H_{11}N)_3 \cdot 1\ C_6H_6$: 15,2%.

3, 3-Dimethyl-1-cinnamoyl-2-indolinol.

1,0 g Dimethylindolenin wurde mit einigen Tropfen über Natrium getrockneten Benzols angefeuchtet und mit der berechneten Menge (1,15 g) Zimtsäurechlorid versetzt; die Temperatur stieg herauf um 9°.

Das Chlorindolin wurde in 20 ccm Benzol aufgenommen und eine Stunde mit 2 n-Sodalösung unter Rückfluß gekocht. Darauf wurde im Scheidetrichter getrennt, die benzolische Schicht mit Wasser gewaschen, mit Natriumsulfat getrocknet und das Benzol abdestilliert. Der hinterbleibende goldgelbe Sirup kristallisierte nach dem Anreiben mit Petroläther sofort. Aus Ligroin kamen feine Nädelchen vom Schmelzpunkt 124—126°; die Ausbeute betrug 1,3 g, d. i. 64% der Theorie. Die Substanz ist leicht löslich in Äther, den Alkoholen, Aceton, Chloroform, kaum in Petroläther, unlöslich in Wasser.

Kaliumpermanganat wurde in alkoholisch-wäßriger Lösung sofort entfärbt.

Kein Verlust bei 100° und 40 mm.

$C_{19}H_{19}O_2N$ (293) Ber.: C = 77,81% H = 6,49%
Gef.: C = 77,95% H = 6,38%.

3, 3-Dimethyl-1-butyryl-2-indolinol.

1 g 3, 3-Dimethylindolenin wurden mit 0,75 ccm Butyrylchlorid umgesetzt; die Temperaturerhöhung betrug 6°. Nach ein-

---

1) B. 62, 879 (1929).
2) M. 16, 183, 850 (1895).
3) A. 500, 35 (1933).

stündigem Kochen der benzolischen Lösung mit 2 n-Sodalösung wurde wie üblich aufgearbeitet. Nach Abdestillieren des Benzols erhielt man einen Sirup, der beim Reiben allmählich zu kristallisieren begann. Aus Ligroin kamen längliche, schiefe Prismen vom Schmelzpunkt 82—84°. Die Ausbeute betrug 1,2 g, d. s. 75% der Theorie. Der Körper ist leicht löslich in Alkohol, Aceton, Äther, mäßig in Petroläther, unlöslich in Wasser.

Kein Verlust bei 35° und 40 mm.

$C_{14}H_{19}O_2N$ (233) Ber.: C = 72,10% H = 8,15%
Gef.: C = 72,02% H = 8,25%.

3, 3-Dimethyl-1-phenacetyl-2-indolinol.

Zu 1 g mit wenigen ccm Benzol angefeuchtetem 3, 3-Dimethylindolenin wurden 0,8 ccm Phenacetylchlorid gegeben. Unter Erwärmung löste sich zunächst alles, dann fielen derbe Prismen aus. (Besonders viel Kristalle kommen aus benzolischem Ligroin.) Zwecks Überführung in das Indolinol wurden noch 15 ccm Benzol zugegeben und mit 2 n-Sodalösung gekocht. Die Kochdauer betrug 1 Stunde. Die benzolische Lösung hinterließ einen gelben Sirup, der beim Anreiben mit Petroläther kristallisierte. Aus heißem Ligroin kamen Polyeder vom Schmelzpunkt 99—102°. Die Substanz ist leicht löslich in den Alkoholen, Aceton, Äther, Chloroform, wenig löslich in Petroläther, unlöslich in Wasser, 2 n-HCl, 5 n-NH_3. Die Ausbeute an reiner Substanz betrug 1,2 g (d. s. 62% d. Th.).

Kein Verlust bei 56° und 40 mm Druck.

$C_{18}H_{19}O_2N$ (281) Ber.: C = 76,87% H = 6,76%
Gef.: C = 77,09% H = 6,88%.

3, 3-Dimethyl-1-benzoyl-2-phenyl-indolin.

1/145 Mol (2 g) 3, 3-Dimethyl-1-benzoyl-2-chlor-indolin (aus 1 g 3, 3-Dimethylindolenin und 0,9 ccm Benzoylchlorid) in 15 ccm Benzol ließ man unter den Bedingungen der Friedel-Craftsschen Reaktion zu 1 g Aluminiumchlorid, das mit 10 ccm Benzol bedeckt war, tropfen. Jeder Tropfen rief eine deutliche Reaktion hervor, und die Lösung erwärmte sich allmählich. Nachdem alles Chlorindolin eingetragen war, wurde 1 Stunde auf dem Wasserbad erhitzt. Danach wurde mit Eiswasser und HCl zersetzt und mit Benzol ausgeschüttelt. Das Benzol hinterließ einen Sirup, der, mit Petroläther angerieben, bald kristallisierte. Aus Alkohol kamen längliche, viereckige, meist schiefe, flachgedrückte Prismen vom Schmelzpunkt 169°. Beilstein negativ. Die Ausbeute an reiner Sub-

stanz betrug 0,9 g (d. s. 40% d. Th.). Der Körper ist leicht löslich in Äther, Chloroform, Aceton, kaum in Wasser, 2 n-HCl und 4 n-Ammoniak.

Kein Verlust bei 100° und 40 mm.

$C_{23}H_{21}ON$ (327) Ber.: C = 84,40% H = 6,42% N = 4,28%
Gef.: C = 84,18% H = 6,39% N = 4,50%.

Versuch eines Ringschlusses beim 3, 3-Dimethyl-1-butyryl-2-chlorindolin mittels Friedel-Craftsscher Reaktion.

1/145 Mol (1,74 g) 3, 3-Dimethyl-1-butyryl-2-chlorindolin in 15 ccm Schwefelkohlenstoff wurden unter den Bedingungen der Friedel-Craftsschen Reaktion allmählich zu 1 g Aluminiumchlorid gegeben und dabei schwach erwärmt. Es kam eine regelmäßige und deutliche HCl-Entwicklung in Gang. Nach zweistündigem Erhitzen wurde in üblicher Weise mit 5 n-HCl und Eiswasser zersetzt und ausgeäthert. Der Äther hinterließ einen gelben Sirup, aus dem mit Petroläther geringe Mengen Indolinol herausgeholt werden konnten. Kristallisation war nicht zu erreichen. Beilsteinprobe negativ.

Ein Versuch mit Eisenchlorid an Stelle von Aluminiumchlorid hatte dasselbe Ergebnis.

Die Versuche wurden nicht fortgesetzt.

Versuch eines Ringschlusses beim 3, 3-Dimethyl-1-phenacetyl-2-chlorindolin mittels Friedel-Craftsscher Reaktion.

1/145 Mol (2,07 g) 3, 3-Dimethyl-1-phenacetyl-2-chlorindolin (aus 1 g 3, 3-Dimethylindolenin und 0,8 ccm Phenacethylchlorid) in 15 ccm Schwefelkohlenstoff wurden unter den Bedingungen der Friedel-Craftsschen Reaktion zu 1 g Aluminiumchlorid getropft und darauf drei Stunden erhitzt. Mit Siedebeginn trat eine deutliche und regelmäßige HCl-Entwicklung auf, und am Boden des Gefäßes schieden sich allmählich braune, ölige Tropfen ab; das Aluminiumchlorid wurde sichtlich weniger. Die übliche Aufarbeitung ergab einen rotgelb gefärbten Sirup (1,5 g), der leicht löslich war in Alkohol, Benzol, Äther, schwer dagegen in Petroläther. Halogen enthielt er nicht. Mit Pikrinsäure gab er keine Fällung, nur eine schwachrote Färbung, für die wohl Indole verantwortlich zu machen sind. Da keine Kristallisation zu erreichen war, wurde versucht, eine Benzalverbindung darzustellen.

0,25 g des Sirups wurden in 10 ccm Alkohol gelöst, 1 ccm 7,5-n-Kalilauge und 2 g Benzaldehyd zugefügt und hierauf ¼ Stunde erhitzt. Die Lösung färbte sich dabei dunkelrot. Beim Erkalten fiel kein Niederschlag aus. Daraufhin wurde das Lösungsmittel unter Luftzutritt abdestilliert, der zurückbleibende Sirup in wenig Benzol gelöst und mit Natronlauge ausgeschüttelt. Das Benzol hinterließ eine gelbe Schmiere, die beim Stehen zu kristallisieren anfing. Nach dem Umkristallisieren aus heißem Ligroin erhielt man eine schwachgelbe, feinkristalline Substanz, die bei 80° zu schmelzen beginnt, bei 125—130° aufschäumt und bei 250° eine biasige, dunkelrote Flüssigkeit bildet. Die Mikroverbrennung ergab folgende Werte:

C = 76,17% H = 7,0% Rückstand = 12,84%.

Für die gesuchte Benzalverbindung müßte betragen

C = 85,47% und H = 5,98%.

Als bereits die Hauptmenge des Sirups für Kristallisationsversuche verbraucht war, kristallisierte nach Wochen im Rest etwas aus. Es wurde auf Ton abgepreßt, vorsichtig mit Äther gewaschen und aus absolutem Alkohol umkristallisiert. Feine, farblose Nädelchen vom Schmelzpunkt 140°. Sie waren schwer löslich in heißem Ligroin, leicht in Benzol und gaben kein Pikrat.

Das Ergebnis einer Mikroverbrennung war folgendes:

Verlust bei 60° im Hochvakuum: 0,8%

C = 81,27% H = 7,01%.

Für den durch Ringschluß entstehenden Körper $C_{18}H_{17}ON$ (263) berechnet sich:

C = 82,13% H = 6,46%.

Eine Wiederholung des Versuches ergab keine kristallisierte Substanz.

Wiederholung der Friedel-Craftsschen Reaktion mit (unter CS_2) feingepulvertem Aluminiumchlorid:

0,56 g 3, 3-Dimethylindolenin wurden mit 0,4 ccm Phenacetylchlorid umgesetzt und in 10 ccm Schwefelkohlenstoff mit 1 g feingepulvertem Aluminiumchlorid versetzt. Es gab sofort eine heftige Reaktion. Bereits in der Kälte entwich der Chlorwasserstoff in beträchtlichen Mengen, und auch die braune, ölige Masse, die bei Verwendung von körnigem Aluminiumchlorid erst beim Erhitzen ausfiel, bildete sich sogleich. Es wurde noch eine Stunde erhitzt und dann, wie üblich, aufgearbeitet. Der zurückbleibende Sirup, der

kein Halogen enthielt, wurde beim Reiben bald fest; die Ausbeute betrug 750 mg. Aus heißem Alkohol erhielt man sehr kleine, schwachgelbe Kristalle, wohl Polyeder, die keinen festen Schmelzpunkt hatten. Etwa bei 155° beginnen sie zu sintern, um 175° beginnt das allmähliche Schmelzen unter Rotfärbung, und erst gegen 290° ist alles klar zu einer roten Flüssigkeit geschmolzen. Die Substanz ist ziemlich löslich in Aceton und unlöslich in Ligroin; sie gibt kein Pikrat. Wäßriges Aceton eignet sich auch zum Umkristallisieren; dagegen kommt die Substanz aus Eisessig beim Verdunsten im Exsikkator schmierig wieder. Beim Verbrennen auf dem Porzellanscherben hinterläßt sie keinen Rückstand.

Einwirkung von Natrium auf 3,3-Dimethyl-1-benzoyl-2-chlorindolin. (Wurtz-Fittigsche Synthese.)

0,5 g Natrium wurden unter Xylol geschmolzen und durch Schütteln fein verteilt. Nach dem Erkalten wurde das Xylol abgegossen und mit Benzol die vorhandenen Unreinigkeiten herausgespült.

Zu diesem Natriumpulver wurden 2 g 3,3-Dimethyl-1-benzoyl-2-chlorindolin in 15 ccm Benzol gegeben. Zweistündiges Erhitzen am Rückflußkühler war ohne Wirkung. Daher wurde das Benzol abdestilliert und die Reaktionskomponenten ohne Lösungsmittel auf dem siedenden Wasserbad erhitzt. Nach 20 Minuten wurde wieder mit Benzol aufgenommen und durch kräftiges Schütteln alles gut durchgemischt. Darauf wurde das Benzol wieder abdestilliert und wieder etwa 20 Minuten ohne Lösungsmittel auf 100° erhitzt. Diesmal waren bereits weiße Stellen im Gefäß zu sehen, wohl Kochsalz. Dieses Verfahren wurde so oft wiederholt, bis sich rote, amorphe Produkte bildeten, was etwa beim fünften Male der Fall war.

Dann wurde zum letzten Male in Benzol aufgenommen und durch Glaswolle filtriert. Das Filtrat wurde im Scheidetrichter mit verdünnter Salzsäure geschüttelt. Die gewaschene und getrocknete benzolische Lösung hinterließ eine gelbrote Schmiere, die keine Neigung zeigte zu kristallisieren. Sie wurde mit Äther offen stehengelassen. 20 Stunden später, nachdem der Äther bis auf etwa 3 ccm eingedunstet war, zeigten sich am Boden des Gefäßes derbe Polyeder und Rhomben. Die Ausbeute betrug 300 mg. Aus Alkohol umkristallisiert schmolzen sie bei 224—226°. Die Substanz bildet kein Pikrat.

Eine Mikroverbrennung ergab:

C = 78,96% H = 6,22%

$C_{34}H_{32}O_2N_2$ (500) Ber.: C = 81,60% H 6,40% N 5,60%.

Die Substanz wurde nochmals aus Alkohol umkristallisiert und analysiert (Schoeller):

Schmelzpunkt: nach wie vor 224—226°.

C = 78,29% H = 6,00% N = 5,62%

C = 79,10% H = 6,20%.

Mol.-Gewicht (in Campher): 495 und 496.

Versuche, die Reaktion in Xylol von 100° und in solchem vom Siedepunkt durchzuführen, ergaben wesentlich niedriger und mit breitem Intervall schmelzende Substanzen (175—190°), die aber mit dem Indolinol noch Depressionen zeigten.

3, 3-Dimethyl-1-benzoyl-indolinyl-2-malonsäurediäthylester.

0,16 g (1/145 Mol) fein geschnittenes Natrium wurden zu einer Lösung von 1,3 g (berechnet 1,1 g) Malonsäurediäthylester in 20 ccm über Natrium getrocknetem Benzol gegeben. Nach etwa zweistündigem Stehen unter Feuchtigkeitsausschluß hatte sich auf der Oberfläche des Natriums eine beträchtliche Menge weißen, aufgequollenen Na-Malonesters gebildet, so daß die Wasserstoffentwicklung nur noch sehr schwach war. Durch drei- bis vierstündiges Erhitzen unter Rückfluß ging alles in (Pseudo!)-Lösung. Hierauf wurden 2 g (1/145 Mol) 3, 3-Dimethyl-1-benzoyl-2-chlorindolin, gelöst in 5 ccm Benzol, zugefügt und nochmals zwei Stunden lang erhitzt. Die nach dem Abkühlen entstehende Gallerte wurde mit verdünnter Schwefelsäure im Scheidetrichter geschüttelt, die benzolische Lösung mit Natriumsulfat getrocknet und das Benzol im Vakuum abdestilliert. Es blieb ein gelber Sirup übrig, der beim Anreiben mit etwas Petroläther zu einem dicken Kristallbrei erstarrte. Nach Zufügen einiger Tropfen Äther und etwa 10 ccm Petroläther wurde filtriert. Man erhielt 0,9 g (theoretisch 2,82 g) einer schön weißen Substanz, die, aus Petroläther umkristallisiert, längliche, schief abgeschnittene Prismen bildet und bei 98—99° schmilzt. Der Körper löst sich in allen gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln sehr gut, nur in kaltem Petroläther und in Ligroin schwer, in Wasser gar nicht.

Kein Verlust bei 20° und 30 mm.

$C_{24}H_{27}O_5N$ (409) Ber.: C = 70,42% H = 6,60%

Gef.: C = 70,25% H = 6,61%.

Am bequemsten stellt man den Natrium-Malonester für den Versuch her, indem man das Natrium in einem mit Calciumchlorid-Röhrchen verschlossenen Kölbchen über Nacht auf den Malonester einwirken läßt, und zwar bei Zimmertemperatur. Am nächsten Morgen genügt dann einstündiges Kochen, um alles in Lösung zu bekommen; man kann aber ebensogut das Chlorindolin sofort zugeben und dann erst erhitzen.

Verseifung des Esters: Kochen des Esters mit methylalkoholischem Kali führte nicht zum Ziel. Noch nach 30stündigem Kochen gab Wasser eine starke Fällung. Wegen des bereits auftretenden Zersetzungsgeruches wurde nicht weiter erhitzt, sondern einige Tage bei Zimmertemperatur stehengelassen. Auch dann trat noch eine starke Fällung beim Zugeben von Wasser auf. Trotzdem wurde der Alkohol im Vakuum abdestilliert, die zurückbleibende Schmiere in Benzol gelöst, die benzolische Lösung mit 2 n-Kalilauge ausgeschüttelt, die alkalische Lösung mit Salzsäure kongosauer gemacht und hierauf im Vakuum eingedampft. Es hinterblieben wenige, längliche, schiefe Prismen vom Schmelzpunkt 115—120°. Aus Wasser umkristallisiert schmolzen sie bei 185—190°. Sie waren leicht löslich in Bikarbonat. Wegen ihrer geringen Menge wurden die Versuche in dieser Richtung nicht fortgesetzt.

3, 3-Dimethyl-1-benzoyl-2-phenoxy-indolin.

1/145 Mol (2 g) 3, 3-Dimethyl-1-benzoyl-2-chlorindolin (aus 1 g 3, 3-Dimethylindolenin und 0,9 ccm Benzoylchlorid) wurden in 15 ccm getrocknetem Benzol mit 2,5 g (berechnet 0,8 g) Phenolnatrium 20 Stunden lang geschüttelt. Die dickflüssige, kaum filtrierbare Masse wurde hierauf mit 2 n-Kalilauge kräftig durchgeschüttelt, die benzolische Lösung mit Wasser gewaschen, getrocknet und im Vakuum eingedampft. Der übrigbleibende, klare Sirup, der beim Reiben nach einiger Zeit Kristalle gab, wurde in einem Gemisch von Äther/Petroläther (1:1) gelöst und das Lösungsmittel unter stetem Reiben an der Luft allmählich bis auf wenige Kubikzentimeter eingedunstet. Aus 30%igem wäßrigen Aceton fiel die Substanz nach mehrstündigem Stehen in Form flacher, meist rechtwinkliger Prismen. Die Ausbeute betrug 1,1 g (statt 2,36 g), d. s. 47% d. Th. Der Schmelzpunkt liegt bei 125—127°. Der Körper ist leicht löslich in Alkohol, Aceton, Chloroform, schwer in Petroläther und Wasser.

Mit Eisenchlorid gab der Körper in wäßrig-alkoholischer Lösung keine Reaktion.

Verlust bei 100° und 40 mm: 2,81%, 3,13% (aus 30% Aceton) 0% (aus Äther/Petroläther).

Verseifung des Äthers: 0,3 g der Substanz wurden mit 7 ccm 90%iger Essigsäure zwei Stunden lang erhitzt. Danach wurde die klare Lösung alkalisch gemacht und mit Benzol ausgeschüttelt. Das Benzol hinterließ 0,1 g Indolinol vom Schmelzpunkt 202—204° (Mischprobe). In der wäßrig-alkalischen Lösung ließ sich das Phenol durch Geruch und die Reaktion mit Eisenchlorid nachweisen.

3, 3-Dimethyl-1-benzoyl-2-anilino-indolin.

1/145 Mol (2 g) 3, 3-Dimethyl-1-benzoyl-2-chlorindolin wurden in 10 ccm getrocknetem Benzol gelöst und portionsweise zu überschüssigem (3,0 g statt 0,64 berechnet) Anilin, das ebenfalls in 10 ccm Benzol gelöst war, gegeben. Fast augenblicklich fiel unter beträchtlicher Erwärmung salzsaures Anilin aus. Nach kurzem Stehen wurde filtriert und das Benzol im Vakuum abdestilliert; es hinterließ 2,1 g (89% d. Th.) Substanz vom Schmelzpunkt 155 bis 160°. Aus Alkohol umkristallisiert bildete der Körper kurze, dicke Prismen vom Schmelzpunkt 164°. Aus Ligroin kam er in Form feiner, zu Rosetten vereinigter Nadeln.

Mischprobe mit Benzanilid: 140—145°.

Die Substanz ist leicht löslich in Chloroform, Äther, mäßig in kaltem Ligroin und Alkohol, unlöslich in Wasser, verdünnten Säuren und Laugen.

Mit konz. HCl geht sie in Lösung und kommt beim Verdünnen mit Wasser unverändert wieder. Mischprobe.

Kein Verlust bei 100° und 40 mm:

$C_{23}H_{22}ON_2$ (342) Ber.: C = 80,70% H 6,43% N 8,19%
Gef.: C — 80,71% H — 6,46% N = 8,18%.

Umsetzung des 3, 3-Dimethyl-1-benzoyl-2-chlorindolins mit Silbernitrit.

1/145 Mol (2 g) 3, 3-Dimethyl-1-benzoyl-2-chlorindolin wurden in 10 ccm Benzol mit 5,0 g völlig wasserfreiem Silbernitrit (theoretische Menge 1,06 g) 20 Stunden geschüttelt. Hierauf wurde filtriert und das Benzol im Vakuum abdestilliert; man erhielt immer wieder das Indolinol vom Schmelzpunkt 202—204°. Salpetrige Säure war aber stets im Benzol nachzuweisen; gab man nämlich

einen Tropfen des benzolischen Filtrats auf Jodkali-Stärkepapier, so färbte sich dieses — beim Ansäuern sofort, beim Stehen an der Luft nach kurzer Zeit — blau. Da anzunehmen war, daß die aus unumgesetztem Chlorindolin durch Luftfeuchtigkeit entstehende Salzsäure für diese allmähliche Zersetzung verantwortlich war, wurde die Benzollösung sofort nach dem Filtrieren längere Zeit kräftig mit 2 n-Sodalösung geschüttelt. Auf diese Weise sollte das nicht umgesetzte Chlorindolin unschädlich gemacht werden. Trotzalledem konnte man aus dem Benzol nur wieder Indolinol isolieren; auch an der Reaktion mit Jodkali-Stärkepapier änderte sich nichts. Nach wie vor fand beim Liegenlassen an der Luft allmähliche Blaufärbung desselben statt.

AgCl war im Filterrückstand in beträchtlicher Menge vorhanden.

Aus den bisherigen Versuchen geht hervor, daß das Silbernitrit mit dem Chlorindolin reagiert, wenn vielleicht auch nur träge, und daß das Reaktionsprodukt nicht die Nitro-, sondern die Nitrosoverbindung (Salpetrigsäureester) darstellt.

3, 3-Dimethyl-1-acetyl-2-benzoylindolinol.

1/145 Mol (1,54 g) 3, 3-Dimethyl-1-acetyl-2-chlorindolin (aus 1 g 3,3-Dimethylindolenin und 0,5 ccm Acetylchlorid) wurden in 15 ccm trockenem Benzol mit 3,5 g (berechnet 1,6 g) ebenfalls völlig trockenem Silberbenzoat 20 Stunden lang geschüttelt. Im benzolischen Filtrat befinden sich, wie bereits erwähnt, meist noch geringe Mengen von unumgesetztem Chlorindolin, die im Verlauf der weiteren Operationen infolge Umwandlung zum Indolinol Salzsäure bilden und dadurch den empfindlichen Ester verseifen, wie verschiedene Versuche zeigten, bei denen der Ester bereits in unreinem Zustand isoliert war und sich dann plötzlich zersetzte. Aus diesem Grunde wurde das benzolische Filtrat wieder mit 2 n-Sodalösung längere Zeit kräftig durchgeschüttelt, hierauf mit Wasser gewaschen, mit Natriumsulfat getrocknet und das Benzol im Vakuum abdestilliert. Es hinterblieb ein goldgelber, klarer Sirup, der beim Reiben allmählich kristallisierte. Schneller konnten Kristalle erhalten werden, wenn man den Sirup in einem Gemisch von Äther/Petroläther (1:1) löste und das Lösungsmittel unter dauerndem Reiben bis auf 10 ccm und weniger eindunsten ließ. In Form besonders schöner, länglicher, zum Teil schräg abgeschnittener Prismen fiel der Körper aus 50%igem Alkohol, oder auch 30%igem

Aceton. Die Ausbeute betrug 1,3 g, d. i. 62% d. Th. Die Substanz schmolz bei 83—85°. Sie ist leicht löslich in Äther, Aceton, Alkohol, Chloroform, schwerer in Petroläther, kaum löslich in Wasser.

Kein Verlust bei 35° und 40 mm.

$C_{19}H_{19}O_3N$ (309) Ber.: C = 73,78% H = 6,14%
Gef.: C = 73,55% H = 6,23%.

3, 3-Dimethyl-1-benzoyl-indolin-2-carbonsäurenitril.

1/145 Mol (2 g) 3, 3-Dimethyl-1-benzoyl-2-chlorindolin wurden in 10 ccm trockenem Benzol mit 2 g (berechnet 0,9 g) Silbercyanid, gleichfalls völlig trocken, 20 Stunden geschüttelt. Beim Einengen fiel das Nitril aus dem Filtrat in Form feiner, langseitiger Prismen und schmolz, aus Alkohol umkristallisiert, bei 128—129°. Die Ausbeute an reiner Substanz betrug 1,3 g (d. s. 68% d. Th.). Der Körper ist leicht löslich in Aceton und Chloroform, schwerer in Äther, kaum löslich in H_2O.

Kein Verlust bei 100° und 40 mm.

$C_{18}H_{16}ON_2$ (276) Ber.: C = 78,26% H = 5,80% N = 10,14%
Gef.: C 77,96% H 5,72% N 10,13%.

Einwirkung von Phenylmagnesiumbromid auf 3, 3-Dimethyl-1-benzoyl-2-chlorindolin.

Die Grignard-Verbindung wurde aus 1,7 g Magnesiumspänen mit 11,0 g (berechnet 10,8 g) Brombenzol und 15 ccm absolutem Äther dargestellt. Nachdem das Magnesium bis auf wenige Reste gelöst war, wurde der Äther abdestilliert, mit 15 ccm Benzol aufgenommen und die benzolische Lösung der Grignard-Verbindung langsam und unter Umschütteln in eine eisgekühlte Lösung von 2 g 3, 3-Dimethyl-1-benzoyl-2-chlorindolin in 10 ccm Benzol getropft. Die Lösung färbt sich dabei allmählich rot. Wenn alles eingetragen ist, wird noch zwei Stunden auf dem Wasserbad erhitzt.

Nach dem Abkühlen wird mit Eis und Essigsäure (oder auch Salzsäure) zersetzt, wobei ein Farbwechsel der benzolischen Lösung von rot über grün nach gelb stattfindet.

Die wäßrige Lösung wurde alkalisch gemacht und ausgeäthert (ausbenzolt); das organische Lösungsmittel hinterließ keinen Rückstand. Wurde die saure, wäßrige Lösung im Vakuum zur Trockne gedampft, so konnte auch hier im Rückstand keinerlei

organische bzw. stickstoffhaltige, pikratbildende Base nachgewiesen werden.

Die benzolische Lösung hinterließ nach dem Abdestillieren des Benzols einen goldgelben Sirup, aus dem bald Kristalle fielen. Dessenungeachtet wurde der Sirup einer Dampfdestillation unterworfen und so vom überschüssigen Brombenzol und mitentstehendem Diphenyl (Mischprobe) befreit. Der im Kolben befindliche Rückstand wurde im Vakuum zur Trockne gedampft; es blieben 1,5 g einer sich noch klebrig anfühlenden, sonst aber kristallinischen Substanz zurück. Diese wurde in so wenig wie möglich Ligroin heiß gelöst. Diese Lösung läßt beim Erkalten 0,75 g noch gelbgefärbte sechsseitige Prismen fallen, die, nochmals aus Ligroin umkristallisiert, bei 160° schmolzen und keine Depression mit Triphenylcarbinol gaben.

Das Filtrat vom Triphenylcarbinol, das mit ätherischer Pikrinsäure keine Fällung, sondern nur starke Gelbfärbung gab, wurde bis auf wenige Kubikzentimeter eingeengt und die so entstehende rote Lösung stehengelassen. Aus ihr kamen innerhalb 20 Stunden 0,33 g vier- und sechsseitige Prismen vom Schmelzpunkt 84—85°. Sie waren leicht löslich in Petroläther, Äther und Alkohol, unlöslich in Wasser. Aus wäßrigem Alkohol umkristallisiert gaben sie wieder vier- und sechsseitige Prismen vom Schmelzpunkt 93°. Die Mischprobe mit dem von *H. Leuchs* und *A. Hoffmann*[4]) dargestellten 2-Phenyl-3, 3-dimethyl-indolin zeigte keine Depression.

Zuletzt hinterblieb ein rotes Harz, das nur noch wenige Kristalle, aber noch beträchtliche Mengen stickstoffhaltiger Substanz enthielt.

Eine Stickstoffbestimmung des aus dem Versuch erhaltenen 2-Phenyl-3, 3-dimethyl-indolins ergab:

$C_{16}H_{17}N$ (223) Ber.: N = 6,28%
Gef.: N = 6,33%.

3, 3-Dimethyl-1-benzoyl-2-indolinyl-pyridiniumchlorid.

1/145 Mol (2 g) 3, 3-Dimethyl-1-benzoyl-2-chlorindolin (aus 1 g 3, 3-Dimethylindolenin und 0,9 ccm Benzoylchlorid) in 10 ccm über Natrium getrocknetem Benzol wurden mit 5 g über Kalk destilliertem Pyridin versetzt. Es entstand sofort eine Trübung, und bereits nach kurzem Erhitzen am Rückflußkühler (unter Feuchtig-

4) B. 62, 878 (1929).

keitsausschluß) begann das Pyridiniumchlorid sich in Form von vier- und sechsseitigen, flachen und farblosen Prismen abzuscheiden. Das Erhitzen dauerte vier Stunden. Man erhielt Ausbeuten, die bei den verschiedenen Ansätzen zwischen 1,5 g und 2,2 g (d. i. 60 und 88% d. Th.) schwankten. Der Schmelzpunkt bzw. das Schmelzintervall der lufttrockenen Substanz war nicht festzulegen; es bewegt sich zwischen 135 und 165°. Die Substanz fühlt sich immer etwas klebrig an, was wohl von Verharzungsprodukten herrührt.

Der Körper ist leicht löslich in Wasser, Alkohol, Aceton, Chloroform, Pyridin, schwer in Äther.

Die Lösung in eiskaltem Wasser reagiert schwach sauer und gibt mit Silbernitrat sofort einen Niederschlag von AgCl; heißes Wasser hydrolisiert den Körper schnell zu Indolinol und Pyridin bzw. dessen Hydrochlorid.

Die Substanz konnte weder umkristallisiert noch zur Gewichtskonstanz gebracht werden. Beim Liegen an der Luft zersetzt sie sich unter Abgabe von Pyridin. In der Trockenpistole tritt bei Zimmertemperatur und 40 mm Druck ein Sublimat von salzsaurem Pyridin auf. Die Substanz mußte daher lufttrocken verbrannt werden.

$C_{22}H_{21}ON_2Cl$	(364,5)	Ber.:	C = 72,43%	H = 5,76%
		Gef.:	C = 70,25%*)	H = 5,94%*)
		„ :	C = 69,42%	H = 6,09%
		„ :	C = 71,21%	H = 5,88%

Das mit *) versehene Analysenergebnis stammt von einer Substanz, die durch Erhitzen des 3, 3-Dimethyl-1-benzoyl-2-chlorindolins mit Pyridin o h n e Benzol gewonnen wurde.

Wurde das Pyridiniumsalz unter Pyridin in einer verschlossenen Flasche aufbewahrt, so entstanden nach einiger Zeit große, viereckige, meist schiefe Prismen, die, zerkleinert und auf Ton abgepreßt, folgende Analyse gaben:

C = 73,03% H = 6,43%.

Diese Substanz schmolz bei 165—167°; allem Anschein nach enthielt sie noch Pyridin (Pyridin: C = 75,95%; H = 6,33%).

Wurde das auf die übliche Weise erhaltene Pyridiniumsalz mit Äther gründlich gewaschen, am besten im Mörser gerieben, so erhielt man eine schön weiße Substanz, die nicht mehr klebte, da der Äther die Harze offenbar herausgelöst hatte. Die so gereinigte Substanz gab folgende Analysenwerte:

C = 66,08% H = 6,01% N = 7,3% Cl = 9,26%
C = 65,81% H = 6,05%.

Diese Werte passen gut auf die Formel

$C_{22}H_{21}ON_2Cl$, 2 H_2O $C_{22}H_{25}O_3N_2Cl$ (400,5)

Ber.: C = 65,92% H = 6,24% N = 7,0% Cl = 8,85%.

Gibt man das Pyridiniumchlorid in Anilin, so wird es gelöst; eine Reaktion findet weder beim Stehenlassen in der Kälte noch beim Erhitzen statt.

3, 3-Dimethyl-1-benzoyl-2-indolinyl-pyridiniumperchlorat.

Das Pyridiniumchlorid wurde in eiskaltem Wasser gelöst, von ungelöstem Indolinol abfiltriert und mit 20%iger Überchlorsäure versetzt; das Perchlorat fiel in kleinen Prismen aus. Ab 120° beginnt es sich zu zersetzen.

Verlust der lufttrocknen Substanz bei 20° und 40 mm:

3,6% 6,07% 8,2%

$C_{22}H_{21}O_5N_2Cl$ (428,5) Ber.: C = 61,62% H = 4,90%

Gef.: C = 62,02% H = 4,92%

„ : C = 61,86% H = 4,97%.

3, 3-Dimethyl-1-[p-nitrobenzoyl]-2-indolinyl-pyridiniumchlorid.

0,5 g 3, 3-Dimethyl-1-[p-nitro-benzoyl]-2-chlorindolin (1/2 C_6H_6) [5]) wurden in 2 ccm wasserfreiem Pyridin gelöst und diese Lösung gut verschlossen aufbewahrt. Bereits am nächsten Tag waren an der Gefäßwand einige gut ausgebildete, vierseitige Prismen zu sehen. Nach siebentägigem Stehen wurde abfiltriert. Die Ausbeute betrug 450 mg (d. i. etwa 75—80%) Substanz vom Schmelzpunkt 126—128°. Der Körper ist leicht löslich in Wasser, Aceton und den Alkoholen, kaum in Benzol und Äther. Die wäßrige Lösung reagiert neutral und gibt mit $AgNO_3$ sofort einen Niederschlag von AgCl. Durch Erhitzen mit Wasser wird die Substanz hydrolysiert, wenn auch wesentlich langsamer als die 1-Benzoyl-Verbindung; die wäßrige Lösung reagiert dann sauer. Mit Anilin tritt eine leichte Orangefärbung ein, die beim Erhitzen verschwindet und nicht wieder erscheint. Eine Einwirkung war weder in der Hitze noch beim Stehenlassen zu erkennen.

100 mg der Substanz wurden unter Rückfluß und Feuchtigkeitsausschluß mit 10 ccm wasserfreiem Benzol gekocht. Nach fünf Stunden war alles klar gelöst. Aus dem Rückstand der benzolischen Lösung wurden 45 mg 3, 3-Dimethyl-1-[p-nitro-benzoyl]-2-indolinol gewonnen nebst geringer Menge Chlorindolin.

5) H. Leuchs, G. Wulkow und H. Gerland, B. 65, 1589 (1932).

Verlust bei 60° im Hochvakuum: 4,24%.
Ber. für 1/4 C_6H_6: 4,55%.

$C_{22}H_{20}O_3N_3Cl$ (409,5) Ber.: C = 64,47% H = 4,88% N = 10,26%
Gef.: C = 64,40% H = 5,00% N = 10,19%.

3, 3-Dimethyl-1[p-nitro-benzoyl]-2-indolinyl-pyridinium-perchlorat.

Die wäßrige Lösung des Pyridiniumchlorids gab mit 20%iger Perchlorsäure kleine Prismen und Polyeder, die sich ab 140° zersetzen.

Kein Verlust bei 100° im Hochvakuum.

$C_{22}H_{20}O_7N_3Cl$ (473,5) Ber.: C = 55,76% H = 4,22%
Gef.: C = 55,52% H = 4,23%.

Meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. H. Leuchs, möchte ich auch an dieser Stelle für das wohlwollende Interesse, das er jederzeit meiner Arbeit entgegenbrachte, meinen ergebensten Dank aussprechen.

Lebenslauf.

Am 15. März 1908 wurde ich, Arnulf Schlötzer, als Sohn des Prokuristen August Schlötzer in Aue (Sachsen) geboren. Von Ostern 1914 bis Ostern 1918 besuchte ich die Elementarschule, hierauf die Oberrealschule zu Aue. Nach bestandenem Abitur (Ostern 1927) begann ich im Sommersemester 1927 an der Universität Leipzig das Studium der Naturwissenschaften (Chemie, Biologie und Physik).

Nach 4 Semestern unterbrach ich das Studium auf ein Jahr und ging als Laborant in die chemische Industrie (Zeiß-Ikon A.-G., Filmwerk, Berlin).

Im Sommersemester 1930 setzte ich an der Universität Berlin das Studium der Chemie fort; im Juli 1931 bestand ich das 1., im Dezember 1932 das 2. Verbands-Examen. Von Januar 1933 bis Februar 1934 war ich unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. Leuchs mit der Ausführung meiner Doktorarbeit beschäftigt. Anschließend arbeitete ich, bis Ende April 1934, als Forschungsassistent bei Herrn Prof. Dr. H. v. Euler am Biochemischen Institut der Universität Stockholm.

Ich nahm während meiner Studienzeit teil an den Vorlesungen und Übungen der Herren Professoren in Leipzig: Debye, Hantzsch, Hein, J. Meisenheimer, Ruhland, Schiller; in Berlin: Bodenstein, Dessoir, Leuchs, Rieffert, Schlenk, Schroeter, Wehnelt.